

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192327

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C01B 33/113  
H01M 4/58  
// H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-393329

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : FUKUOKA HIROFUMI  
UENO SUSUMU  
ARAMATA MIKIO  
MOMII KAZUMA  
MIYAWAKI SATORU

(54) METHOD OF AND DEVICE FOR PRODUCING METALLIC ELEMENT- DOPED SILICON OXIDE POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic element-doped silicon oxide powder in which a lithium ion secondary battery having a high capacity and excellent in both initial charge/discharge efficiency and cycle characteristic can be obtained by the use thereof as a negative electrode active material for the above secondary battery.

SOLUTION: This metallic element-doped silicon oxide powder is produced by heating a raw material powder mixture containing silicon dioxide powder in the presence of an inert gas or under a reduced pressure within a temperature range of 1,100-1,600° C, generating gaseous silicon oxide, heating the metals or metal compounds except silicon, or the mixture thereof to generate their vaporized gases, and depositing the mixture of the gaseous silicon oxide and vaporized metallic gases on the surface of a substrate cooled to 100-500° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号 ✓  
特開2003-192327  
(P2003-192327A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 1 B 33/113		C 0 1 B 33/113	Z 4 G 0 7 2
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
// H 0 1 M 4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-393329(P2001-393329)

(22) 出願日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 福岡 宏文

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(72) 発明者 上野 進

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【解決手段】 二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスの存在下もしくは減圧下1100～1600℃の温度範囲で加熱し、酸化珪素ガスを発生させる一方、珪素以外の金属もしくは金属化合物又はそれらの混合物を加熱し、金属蒸気ガスを発生させ、上記酸化珪素ガスと上記金属蒸気ガスとの混合ガスを100～500℃に冷却した基体表面に析出させることを特徴とする金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法。

【効果】 本発明の金属元素ドーブ酸化珪素をリチウムイオン二次電池負極活物質として用いることで、高容量でかつ初回充放電効率及びサイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスの存在下もしくは減圧下1100～1600℃の温度範囲で加熱し、酸化珪素ガスを発生させる一方、珪素以外の金属もしくは金属化合物又はそれらの混合物を加熱し、金属蒸気ガスを発生させ、上記酸化珪素ガスと上記金属蒸気ガスとの混合ガスを100～500℃に冷却した基体表面に析出させることを特徴とする金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法。

【請求項2】 上記金属がAl、B、Ca、K、Na、Li、Ge、Mg、Co及びSnから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法。

【請求項3】 二酸化珪素粉末を含む混合原料を反応させて酸化珪素ガスを発生させる反応室Aと、珪素以外の金属もしくは金属化合物又はそれらの混合物を加熱して金属蒸気ガスを発生させる反応室Bと、反応室Aと反応室Bを接続し、上記2種類のガスを混合、搬送させるガス搬送ラインと、搬送された混合ガスを冷却した基体表面に析出させる析出室とを有する金属元素ドーブ酸化珪素の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種機能性を有する金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法及びその製造装置に関するもので、特にリチウムイオン二次電池用負極材に適した金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法及びその製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。従来、この種の二次電池の高容量化策として、例えば、負極材料にV、Si、B、Zr、Sn等の酸化物及びそれらの複合酸化物を用いる方法（特開平5-174818号公報、特開平6-60867号公報他）、溶湯急冷した金属酸化物を負極材として適用する方法（特開平10-294112号公報）、負極材料に酸化珪素を用いる方法（特許第2997741号公報）、負極材料にSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O及びGe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oを用いる方法（特開平11-102705号公報）等が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の方法では、充放電容量が上がり、エネルギー密度が高くなるものの、サイクル性が不十分であったり、市場の要求特性には未だ不十分であったりし、必ずしも満足でき得るものではなく、さらなるエネルギー密度の向上が望まれていた。

【0004】 その中でも、負極材料に酸化珪素を用いる方法（特許第2997741号公報）では、非常に高容

量のリチウムイオン二次電池は得られるものの、サイクル性が不十分である。

【0005】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、高容量でかつサイクル低下のなく、しかも初回充放電時における不可逆容量の少ないリチウムイオン二次電池用負極材として適した金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行い、特に潜在的に高容量化が図れると考えられる酸化珪素について種々検討を行った結果、酸化珪素に他の金属元素を原子状に分散、ドーブさせ、この金属元素ドーブ酸化珪素粉末を負極材として用いることで、高容量を維持しつつサイクル劣化のない、しかも初回充放電時の不可逆容量の少ないリチウムイオン二次電池が製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 従って、本発明は（1）二酸化珪素粉末を含む混合原料粉末を不活性ガスの存在下もしくは減圧下1100～1600℃の温度範囲で加熱し、酸化珪素ガスを発生させる一方、珪素以外の金属もしくは金属化合物又はそれらの混合物を加熱し、金属蒸気ガスを発生させ、上記酸化珪素ガスと上記金属蒸気ガスとの混合ガスを100～500℃に冷却した基体表面に析出させることを特徴とする金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法、及び、（2）二酸化珪素粉末を含む混合原料を反応させて酸化珪素ガスを発生させる反応室Aと、珪素以外の金属もしくは金属化合物又はそれらの混合物を加熱して金属蒸気ガスを発生させる反応室Bと、反応室Aと反応室Bを接続し、上記2種類のガスを混合、搬送させるガス搬送ラインと、搬送された混合ガスを冷却した基体表面に析出させる析出室とを有する金属元素ドーブ酸化珪素の製造装置を提供する。

【0008】 以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】 本発明の金属元素ドーブ酸化珪素粉末の製造方法において、酸化珪素ガスを発生させる原料としては、二酸化珪素粉末とこれを還元する粉末との混合物を用いる。具体的な還元粉末としては、金属珪素化合物、炭素含有粉末等が挙げられるが、特に金属珪素粉末を用いたものが、反応性を高める、収率を高めるといった点で効果的であり、好ましく用いられる。

【0010】 この場合、二酸化珪素とこれを還元する粉末との割合は適宜選定されるが、SiO<sub>x</sub>（x=0.9～1.6、特に1.0～1.2）で示される酸化珪素を形成し得るように選定される。

【0011】 本発明では、上記混合原料粉末を反応室A内において1100～1600℃、好ましくは1200～1500℃の温度に加熱、保持し、酸化珪素ガスを生

成させる。反応温度が1100℃未満では、反応が進行し難く生産性が低下してしまうし、1600℃を超えると、混合原料粉末が熔融して逆に反応性が低下したり、炉材の選定が困難になる恐れがある。

【0012】一方、酸化珪素にドーブさせる金属元素は、上記混合粉末以外（珪素以外）の金属もしくは金属化合物又はそれら混合物を反応室B内で加熱、保持し、金属ガスを発生させる。この場合、加熱温度は酸化珪素にドーブさせる金属の蒸気圧及びあらかじめ設定された金属ドーブ量によって決定され、例えば、酸化珪素に同  
10 等量ドーブさせたい場合には、ほぼ酸化珪素ガスと同じ蒸気圧となる温度に設定すれば良い。なお、ここで金属元素の蒸気圧が酸化珪素の蒸気圧に近い金属元素をドーブさせる場合においては、酸化珪素ガス発生原料と金属元素発生原料とを混合し、1つの反応室で同時に行うこともできる。

【0013】この場合、上記炉内雰囲気は不活性ガスもしくは減圧下であるが、熱力学的に減圧下の方が反応性が高く、低温反応が可能となるため、減圧下で行うことが望ましい。

【0014】また、上記酸化珪素にドーブさせる金属は、導電性を付与することが可能なこと、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブに適した結晶構造（スピネル構造）の制御が可能なることを考慮すると、Al、B、C  
a、K、Na、Li、Ge、Mg、Co及びSnの1種又は2種以上が好ましく用いられる。

【0015】なお、上記酸化珪素にドーブさせる金属のドーブ量は、特に限定されず、目的、用途に応じて適宜選定されるが、一般的には、ドーブ後の酸化珪素粉末の全体（重量）に対して3～70重量%、好ましくは5～  
30 50重量%程度とすることができる。この金属のドーブ量が3%より少ないとその効果を有効に発現することができない場合があり、また70重量%より多いと、SiOの含有量が低下し、充放電容量が低下することとなり、結果的にSiOの能力を十分発揮させることができない場合がある。

【0016】上記反応室A及びB内で生成した2種類のガスは、ガス搬送ライン内で混合され、この混合ガスはガス搬送ラインを介して析出室に供給する。

【0017】この場合、搬送ラインは、1000℃を超え1300℃以下、より好ましくは1100～1200℃に加熱、保持することが望ましい。ここで、搬送管を加熱する目的は、搬送管内壁への酸化珪素蒸気の析出防止であり、搬送管の温度が1000℃以下では、酸化珪素ガスを含む混合ガスが搬送管内壁に析出・付着し、運  
40 転上支障を生じ、安定的な連続運転ができなくなる恐れがある。逆に1300℃を超える温度に加熱しても、それ以上の効果は見られないばかりか、電力コストの上昇を招いてしまう。

【0018】上記析出室には、冷媒により冷却された基

体が配置され、この析出室内に導入された上記混合ガスがこの冷却基体に接触、冷却されることにより、この基体上に酸化珪素を含む生成物が析出する。ここで、基体表面の温度は100～500℃に制御する必要がある。基体表面の温度が100℃未満では、生成物のBET比表面積が300m<sup>2</sup>/gより大きくなり、表面酸化により不活性な二酸化珪素の割合が大きくなり、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、高容量の電池が得られない。逆に基体表面の温度が500℃より高いとBET比表面積が3m<sup>2</sup>/g未満となり、活性が低下し、高容量の電池が得られない。なお、基体表面温度によるBET比表面積の変化の原因については定かではないが、基体表面の温度を上げることにより、析出物表面の活性が高まり、その結果、融着により緻密化し、BET比表面積が低下するものと推測される。また、基体表面の温度については、析出室内温度（析出室ヒーターにより加熱）及び冷媒の種類、流量の組合せにより制御される。また、冷媒の種類については特に限定しないが、水、熱媒といった液体、空気、窒素といった気体  
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000 1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110 1120 1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230 1240 1250 1260 1270 1280 1290 1300 1310 1320 1330 1340 1350 1360 1370 1380 1390 1400 1410 1420 1430 1440 1450 1460 1470 1480 1490 1500 1510 1520 1530 1540 1550 1560 1570 1580 1590 1600 1610 1620 1630 1640 1650 1660 1670 1680 1690 1700 1710 1720 1730 1740 1750 1760 1770 1780 1790 1800 1810 1820 1830 1840 1850 1860 1870 1880 1890 1900 1910 1920 1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990 2000 2010 2020 2030 2040 2050 2060 2070 2080 2090 2100 2110 2120 2130 2140 2150 2160 2170 2180 2190 2200 2210 2220 2230 2240 2250 2260 2270 2280 2290 2300 2310 2320 2330 2340 2350 2360 2370 2380 2390 2400 2410 2420 2430 2440 2450 2460 2470 2480 2490 2500 2510 2520 2530 2540 2550 2560 2570 2580 2590 2600 2610 2620 2630 2640 2650 2660 2670 2680 2690 2700 2710 2720 2730 2740 2750 2760 2770 2780 2790 2800 2810 2820 2830 2840 2850 2860 2870 2880 2890 2900 2910 2920 2930 2940 2950 2960 2970 2980 2990 3000 3010 3020 3030 3040 3050 3060 3070 3080 3090 3100 3110 3120 3130 3140 3150 3160 3170 3180 3190 3200 3210 3220 3230 3240 3250 3260 3270 3280 3290 3300 3310 3320 3330 3340 3350 3360 3370 3380 3390 3400 3410 3420 3430 3440 3450 3460 3470 3480 3490 3500 3510 3520 3530 3540 3550 3560 3570 3580 3590 3600 3610 3620 3630 3640 3650 3660 3670 3680 3690 3700 3710 3720 3730 3740 3750 3760 3770 3780 3790 3800 3810 3820 3830 3840 3850 3860 3870 3880 3890 3900 3910 3920 3930 3940 3950 3960 3970 3980 3990 4000 4010 4020 4030 4040 4050 4060 4070 4080 4090 4100 4110 4120 4130 4140 4150 4160 4170 4180 4190 4200 4210 4220 4230 4240 4250 4260 4270 4280 4290 4300 4310 4320 4330 4340 4350 4360 4370 4380 4390 4400 4410 4420 4430 4440 4450 4460 4470 4480 4490 4500 4510 4520 4530 4540 4550 4560 4570 4580 4590 4600 4610 4620 4630 4640 4650 4660 4670 4680 4690 4700 4710 4720 4730 4740 4750 4760 4770 4780 4790 4800 4810 4820 4830 4840 4850 4860 4870 4880 4890 4900 4910 4920 4930 4940 4950 4960 4970 4980 4990 5000 5010 5020 5030 5040 5050 5060 5070 5080 5090 5100 5110 5120 5130 5140 5150 5160 5170 5180 5190 5200 5210 5220 5230 5240 5250 5260 5270 5280 5290 5300 5310 5320 5330 5340 5350 5360 5370 5380 5390 5400 5410 5420 5430 5440 5450 5460 5470 5480 5490 5500 5510 5520 5530 5540 5550 5560 5570 5580 5590 5600 5610 5620 5630 5640 5650 5660 5670 5680 5690 5700 5710 5720 5730 5740 5750 5760 5770 5780 5790 5800 5810 5820 5830 5840 5850 5860 5870 5880 5890 5900 5910 5920 5930 5940 5950 5960 5970 5980 5990 6000 6010 6020 6030 6040 6050 6060 6070 6080 6090 6100 6110 6120 6130 6140 6150 6160 6170 6180 6190 6200 6210 6220 6230 6240 6250 6260 6270 6280 6290 6300 6310 6320 6330 6340 6350 6360 6370 6380 6390 6400 6410 6420 6430 6440 6450 6460 6470 6480 6490 6500 6510 6520 6530 6540 6550 6560 6570 6580 6590 6600 6610 6620 6630 6640 6650 6660 6670 6680 6690 6700 6710 6720 6730 6740 6750 6760 6770 6780 6790 6800 6810 6820 6830 6840 6850 6860 6870 6880 6890 6900 6910 6920 6930 6940 6950 6960 6970 6980 6990 7000 7010 7020 7030 7040 7050 7060 7070 7080 7090 7100 7110 7120 7130 7140 7150 7160 7170 7180 7190 7200 7210 7220 7230 7240 7250 7260 7270 7280 7290 7300 7310 7320 7330 7340 7350 7360 7370 7380 7390 7400 7410 7420 7430 7440 7450 7460 7470 7480 7490 7500 7510 7520 7530 7540 7550 7560 7570 7580 7590 7600 7610 7620 7630 7640 7650 7660 7670 7680 7690 7700 7710 7720 7730 7740 7750 7760 7770 7780 7790 7800 7810 7820 7830 7840 7850 7860 7870 7880 7890 7900 7910 7920 7930 7940 7950 7960 7970 7980 7990 8000 8010 8020 8030 8040 8050 8060 8070 8080 8090 8100 8110 8120 8130 8140 8150 8160 8170 8180 8190 8200 8210 8220 8230 8240 8250 8260 8270 8280 8290 8300 8310 8320 8330 8340 8350 8360 8370 8380 8390 8400 8410 8420 8430 8440 8450 8460 8470 8480 8490 8500 8510 8520 8530 8540 8550 8560 8570 8580 8590 8600 8610 8620 8630 8640 8650 8660 8670 8680 8690 8700 8710 8720 8730 8740 8750 8760 8770 8780 8790 8800 8810 8820 8830 8840 8850 8860 8870 8880 8890 8900 8910 8920 8930 8940 8950 8960 8970 8980 8990 9000 9010 9020 9030 9040 9050 9060 9070 9080 9090 9100 9110 9120 9130 9140 9150 9160 9170 9180 9190 9200 9210 9220 9230 9240 9250 9260 9270 9280 9290 9300 9310 9320 9330 9340 9350 9360 9370 9380 9390 9400 9410 9420 9430 9440 9450 9460 9470 9480 9490 9500 9510 9520 9530 9540 9550 9560 9570 9580 9590 9600 9610 9620 9630 9640 9650 9660 9670 9680 9690 9700 9710 9720 9730 9740 9750 9760 9770 9780 9790 9800 9810 9820 9830 9840 9850 9860 9870 9880 9890 9900 9910 9920 9930 9940 9950 9960 9970 9980 9990 10000 10010 10020 10030 10040 10050 10060 10070 10080 10090 10100 10110 10120 10130 10140 10150 10160 10170 10180 10190 10200 10210 10220 10230 10240 10250 10260 10270 10280 10290 10300 10310 10320 10330 10340 10350 10360 10370 10380 10390 10400 10410 10420 10430 10440 10450 10460 10470 10480 10490 10500 10510 10520 10530 10540 10550 10560 10570 10580 10590 10600 10610 10620 10630 10640 10650 10660 10670 10680 10690 10700 10710 10720 10730 10740 10750 10760 10770 10780 10790 10800 10810 10820 10830 10840 10850 10860 10870 10880 10890 10900 10910 10920 10930 10940 10950 10960 10970 10980 10990 11000 11010 11020 11030 11040 11050 11060 11070 11080 11090 11100 11110 11120 11130 11140 11150 11160 11170 11180 11190 11200 11210 11220 11230 11240 11250 11260 11270 11280 11290 11300 11310 11320 11330 11340 11350 11360 11370 11380 11390 11400 11410 11420 11430 11440 11450 11460 11470 11480 11490 11500 11510 11520 11530 11540 11550 11560 11570 11580 11590 11600 11610 11620 11630 11640 11650 11660 11670 11680 11690 11700 11710 11720 11730 11740 11750 11760 11770 11780 11790 11800 11810 11820 11830 11840 11850 11860 11870 11880 11890 11900 11910 11920 11930 11940 11950 11960 11970 11980 11990 12000 12010 12020 12030 12040 12050 12060 12070 12080 12090 12100 12110 12120 12130 12140 12150 12160 12170 12180 12190 12200 12210 12220 12230 12240 12250 12260 12270 12280 12290 12300 12310 12320 12330 12340 12350 12360 12370 12380 12390 12400 12410 12420 12430 12440 12450 12460 12470 12480 12490 12500 12510 12520 12530 12540 12550 12560 12570 12580 12590 12600 12610 12620 12630 12640 12650 12660 12670 12680 12690 12700 12710 12720 12730 12740 12750 12760 12770 12780 12790 12800 12810 12820 12830 12840 12850 12860 12870 12880 12890 12900 12910 12920 12930 12940 12950 12960 12970 12980 12990 13000 13010 13020 13030 13040 13050 13060 13070 13080 13090 13100 13110 13120 13130 13140 13150 13160 13170 13180 13190 13200 13210 13220 13230 13240 13250 13260 13270 13280 13290 13300 13310 13320 13330 13340 13350 13360 13370 13380 13390 13400 13410 13420 13430 13440 13450 13460 13470 13480 13490 13500 13510 13520 13530 13540 13550 13560 13570 13580 13590 13600 13610 13620 13630 13640 13650 13660 13670 13680 13690 13700 13710 13720 13730 13740 13750 13760 13770 13780 13790 13800 13810 13820 13830 13840 13850 13860 13870 13880 13890 13900 13910 13920 13930 13940 13950 13960 13970 13980 13990 14000 14010 14020 14030 14040 14050 14060 14070 14080 14090 14100 14110 14120 14130 14140 14150 14160 14170 14180 14190 14200 14210 14220 14230 14240 14250 14260 14270 14280 14290 14300 14310 14320 14330 14340 14350 14360 14370 14380 14390 14400 14410 14420 14430 14440 14450 14460 14470 14480 14490 14500 14510 14520 14530 14540 14550 14560 14570 14580 14590 14600 14610 14620 14630 14640 14650 14660 14670 14680 14690 14700 14710 14720 14730 14740 14750 14760 14770 14780 14790 14800 14810 14820 14830 14840 14850 14860 14870 14880 14890 14900 14910 14920 14930 14940 14950 14960 14970 14980 14990 15000 15010 15020 15030 15040 15050 15060 15070 15080 15090 15100 15110 15120 15130 15140 15150 15160 15170 15180 15190 15200 15210 15220 15230 15240 15250 15260 15270 15280 15290 15300 15310 15320 15330 15340 15350 15360 15370 15380 15390 15400 15410 15420 15430 15440 15450 15460 15470 15480 15490 15500 15510 15520 15530 15540 15550 15560 15570 15580 15590 15600 15610 15620 15630 15640 15650 15660 15670 15680 15690 15700 15710 15720 15730 15740 15750 15760 15770 15780 15790 15800 15810 15820 15830 15840 15850 15860 15870 15880 15890 15900 15910 15920 15930 15940 15950 15960 15970 15980 15990 16000 16010 16020 16030 16040 16050 16060 16070 16080 16090 16100 16110 16120 16130 16140 16150 16160 16170 16180 16190 16200 16210 16220 16230 16240 16250 16260 16270 16280 16290 16300 16310 16320 16330 16340 16350 16360 16370 16380 16390 16400 16410 16420 16430 16440 16450 16460 16470 16480 16490 16500 16510 16520 16530 16540 16550 16560 16570 16580 16590 16600 16610 16620 16630 16640 16650 16660 16670 16680 16690 16700 16710 16720 16730 16740 16750 16760 16770 16780 16790 16800 16810 16820 16830 16840 16850 16860 16870 16880 16890 16900 16910 16920 16930 16940 16950 16960 16970 16980 16990 17000 17010 17020 17030 17040 17050 17060 17070 17080 17090 17100 17110 17120 17130 17140 17150 17160 17170 17180 17190 17200 17210 17220 17230 17240 17250 17260 17270 17280 17290 17300 17310 17320 17330 17340 17350 17360 17370 17380 17390 17400 17410 17420 17430 17440 17450 17460 17470 17480 17490 17500 17510 17520 17530 17540 17550 17560 17570 17580 17590 17600 17610 17620 17630 17640 17650 17660 17670 17680 17690 17700 17710 17720 17730 17740 17750 17760 17770 17780 17790 17800 17810 17820 17830 17840 17850 17860 17870 17880 17890 17900 17910 17920 17930 17940 17950 17960 17970 17980 17990 18000 18010 18020 18030 18040 18050 18060 18070 18080 18090 18100 18110 18120 18130 18140 18150 18160 18170 18180 18190 18200 18210 18220 18230 18240 18250 18260 18270 18280 18290 18300 18310 18320 18330 18340 18350 18360 18370 18380 18390 18400 18410 18420 18430 18440 18450 18460 18470 18480 18490 18500 18510 18520 18530 18540 18550 18560 18570 18580 18590 18600 18610 18620 18630 18640 18650 18660 18670 18680 18690 18700 18710 18720 18730 18740 18750 18760 18770 18780 18790 18800 18810 18820 18830 18840 18850 18860 18870 18880 18890 18900 18910 18920 18930 18940 18950 18960 18970 18980 18990 19000 19010 19020 19030 19040 19050 19060 19070 19080 19090 19100 19110 19120 19130 19140 19150 19160 19170 19180 19190 19200 19210 19220 19230 19240 19250 19260 19270 19280 19290 19300 19310 19320 19330 19340 19350 19360 19370 19380 19390 19400 19410 19420 19430 19440 19450 19460 19470 19480 19490 19500 19510 19520 19530 19540 19550 19560 19570 19580 19590 19600 19610 19620 19630 19640 19650 19660 19670 19680 19690 19700 19710 19720 19730 19740 19750 19760 19770 19780 19790 19800 19810 19820 19830 19840 19850 19860 19870 19880 19890 19900 19910 19920 19930 19940 19950 19960 19970 19980 19990 20000 20010 20020 20030

た析出槽 18 の該析出室 17 に連通し、上記各反応室 A 3 及び B 10 内で発生した 2 種類のガスは、搬送ライン 15 で混合し、搬送ライン 15 を通って上記析出槽 18 内の析出室 17 に導入される。この析出室 17 内にはヒーター 19 が配設されていると共に、基体 20 が配設されている。この基体 20 内には冷却通路が形成されており、冷媒導入管 21 より冷媒通路に供給された冷媒により上記基体 20 が冷却され、上記酸化珪素を含む混合ガスがこの冷却基体 20 に接触、冷却されることにより、基体 20 上に金属元素ドーパ酸化珪素粉末が析出されるようになっている。なお、22 は冷媒排出管である。また、冷却基体 20 には熱電対 23 が埋設され、冷却基体 20 表面温度を測定することができる。24 は真空ポンプであり、この真空ポンプ 24 を作動させることにより、析出室 17、搬送ライン 15、更に両反応室 A 3 及び B 10 内が減圧されるようになっている。

【0023】次に、本発明で得られた金属元素ドーパ酸化珪素は、これを負極材としてリチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0024】この場合、得られたリチウムイオン二次電池は、上記負極活物質を用いる点に特徴を有し、その他の正極、負極、電解質、セパレータ等の材料および電池形状等は限定されない。たとえば、正極活物質としては  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_6$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物等が用いられる。電解質としては、たとえば、過塩素酸リチウム等のリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン等の単体または 2 種類以上を組合せて用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

【0025】また、本発明の金属元素ドーパ酸化珪素は、黒鉛等導電剤を添加することができ、この場合においても導電剤の種類は特に限定されず、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であれば良く、具体的には Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn、Si 等の金属粉末や金属繊維、又は天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN 系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛を用いることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、下記例で wt % は重量%を示す。

【0027】[実施例 1] 図 1 に示す製造装置を用いて、Ti ドーパ酸化珪素粉末を製造した。酸化珪素ガス発生原料は、二酸化珪素粉末 (BET 比表面積  $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 粉末と金属珪素粉末 (BET 比表面積  $\approx 3 \text{ m}^2$

$\text{g}$ ) を等量モルの割合で攪拌混合機を用いて混合した混合粉末であり、反応室 A 3 の有効容積が 15 L の反応炉 A 1 内に 200 g 仕込んだ。一方、Ti ガス発生原料として Ti を用い、これを反応室 B 10 の有効容積が 15 L の反応炉 B 8 内に 200 g 仕込んだ。次に真空ポンプ 24 を用いて、炉内を 0.1 Torr 以下に減圧した後、ヒーター 6 及びヒーター 13 を加熱し、反応炉 A を 1350℃ (SiO 蒸気圧 3 Torr)、反応炉 B を 2100℃ (Ti 蒸気圧 3 Torr) に加熱保持した。一方で、搬送ライン 15 を 1100℃ に、析出槽 18 を 850℃ に加熱保持し、冷媒導入管 21 に水を 5 N L/min 流入し、SUS 製の基体 20 を冷却した。なお、この時の基体 20 の表面温度は熱電対 23 により測定され、約 180℃ であった。この運転を 5 時間行った後、室温まで冷却し、観察を行った結果、基体 20 上に黒色物 210 g の生成が認められた。この黒色物を分析した結果、BET 比表面積  $= 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Ti 含有量  $= 43 \text{ wt \%}$  の Ti ドーパ酸化珪素であった。

【0028】次に、この中間体 100 g を 2 L アルミナ製ボールミルにて粉碎、媒体として  $\phi 5 \text{ mm}$  アルミナボール 1000 g、溶液としてヘキサン 500 g を用い、1 rpm の回転条件にて湿式粉碎を行った。粉碎後の Ti ドーパ酸化珪素粉末は、平均粒子径  $7.3 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積  $= 40.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Ti 含有量  $= 42.5 \text{ wt \%}$  の粉末であった。

#### 【0029】電池評価

次に、以下の方法で、得られた Ti ドーパ酸化珪素粉末を負極活物質として用いた電池評価を行った。

【0030】まず、得られた Ti ドーパ酸化珪素粉末に人造黒鉛 (平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ ) を炭素の割合が 40 wt % となるように加え、混合物を製造した。この混合物にポリフッ化ビニリデンを 10 wt % 加え、更に N-メチルピロリドンを加え、スラリーとし、このスラリーを厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔に塗布し、120℃ で 1 時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形し、最終的には 20 mm に打ち抜き、負極とした。

【0031】ここで、得られた負極の充放電特性を評価するために、対極にリチウム箔を使用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの 1/1 (体積比) 混合液に 1 モル/L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレーターに厚さ  $30 \mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0032】作製したリチウムイオン二次電池は、一晩室温で放置した後、二次電池充放電試験装置 ((株) ナガノ製) を用い、テストセルの電圧が 0 V に達するまで 1 mA の定電流で充電を行い、0 V に達した後は、セル電圧を 0 V に保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が  $20 \mu\text{A}$  を下回った時点で充電を

10

20

30

40

50

終了した。放電は1mAの定電流で行い、セル電圧が1.8Vを上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0033】以上の充放電試験を繰り返し、評価用リチウムイオン二次電池の10サイクル後の充放電試験を行った。その結果、初回充電容量：920mAh/g、初回放電容量：850mAh/g、初回充放電時の効率：92.4%、10サイクル目の放電容量：780mAh/g、10サイクル後のサイクル保持率：91.7%の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル性に優

れたりチウムイオン二次電池であることが確認された。【0034】[実施例2]実施例1と同様な方法でLiドープ酸化珪素を製造した。Liガス発生原料としてはLiを用い、グローブボックス内にてLi粉末200gをポリエチレン製袋に入れ、密封した状態を維持したまま、反応炉B内に仕込んだ。反応炉Bは770℃(Li蒸気圧 3 Torr)に加熱保持した。その他は実施例1と同様である。その結果、基体20表面に黒色物220gの生成物を製造することができた。この黒色物を分析した結果、BET比表面積=28m<sup>2</sup>/g、Li含有量=51wt%のLiドープ酸化珪素であった。次に実施例1と同様な方法で粉碎を行い、平均粒子径7.1μm、BET比表面積=37.5m<sup>2</sup>/gの粉末を得た。

【0035】得られたLiドープ酸化珪素粉末を負極材とし、実施例1と同様な方法で電池評価を行った結果、初回充電容量：780mAh/g、初回放電容量：750mAh/g、初回充放電時の効率：96.2%、10サイクル目の放電容量：730mAh/g、10サイクル後のサイクル保持率：97.3%のサイクル性の優

れたりチウムイオン二次電池であることが確認された。【0036】[比較例]反応炉Bに金属、金属化合物を仕込まず、反応炉Bを加熱しない他は実施例1と同様な方法で、金属元素をドープしない酸化珪素粉末を製造した。その結果、純度99.5%の酸化珪素を120g製造できた。次に実施例1と同様な方法で粉碎を行い、平均粒子径8.1μm、BET比表面積=35.2m<sup>2</sup>/gの金属元素を含まない高純度酸化珪素粉末を得た。

【0037】得られた酸化珪素粉末を負極材とし、実施例1と同様に電池評価を行った。その結果、初回充電容

量：900mAh/g、初回放電容量：650mAh/g、初回充放電時の効率：72.2%、10サイクル目の放電容量：500mAh/g、10サイクル後のサイクル保持率：76.9%の高容量ではあるが、明らかに実施例に比べサイクル性の劣る二次電池であった。

【0038】

【発明の効果】本発明の金属元素ドープ酸化珪素をリチウムイオン二次電池負極活物質として用いることで、高容量でかつ初回充放電効率及びサイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

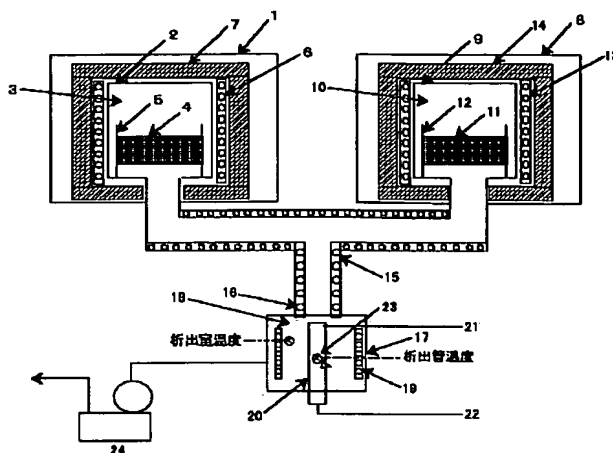
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る製造装置の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応炉A
- 2 マッフルA
- 3 反応室A
- 4 混合原料粉末
- 5 原料容器A
- 6 ヒーター
- 7 断熱材
- 8 反応炉B
- 9 マッフルB
- 10 反応室B
- 11 金属粉末
- 12 原料容器B
- 13 ヒーター
- 14 断熱材
- 15 搬送ライン
- 16 ヒーター
- 17 析出室
- 18 析出槽
- 19 ヒーター
- 20 基体
- 21 冷媒導入管
- 22 冷媒排出管
- 23 熱電対
- 24 真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 荒又 幹夫  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 粕井 一磨  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 宮脇 悟  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内

Fターム(参考) 4G072 AA24 AA38 BB05 GG03 HH14  
LL03 MM01 RR11 UU30  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AL02 AL11  
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02  
CJ08 CJ15 CJ28 CJ30 DJ16  
HJ14  
5H050 AA02 AA07 AA08 BA16 CB02  
CB11 FA17 GA02 GA10 GA16  
GA27 GA29 HA14